PATENT APPLICATION

N THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Shuichi MIURA

Application No.: 10/717,504

Filed: November 21, 2003

Docket No.: 117803

For:

CONDUCTIVE COMPOSITION AND CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Number 2002-341388 filed on November 25, 2002 In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

 \boxtimes is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff

Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini

Registration No. 30,411

JAO:TJP/amo

Date: December 8, 2003

OLIFF & BERRIDGE, PLC P.O. Box 19928 Alexandria, Virginia 22320 Telephone: (703) 836-6400 DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年11月25日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-341388

[ST. 10/C]:

[JP2002-341388]

出 願 人
Applicant(s):

TDK株式会社

: * = :

2003年11月10日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



ページ: 1/E

【書類名】

特許願

【整理番号】

P03961

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01B 1/16

H01G 1/01

H05K 1/09

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ

イ株式会社内

【フリガナ】

ミウラ シュウイチ

【氏名】

三浦 秀一

【特許出願人】

【識別番号】

000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】

100081569

【弁理士】

【氏名又は名称】

若田 勝一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

042907

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性組成物とセラミック電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】電子部品用導体として使用される導電性組成物であって、

金属100重量部に対して、BET値が $20\sim200$ m 2 / gもしくは平均粒径が $5\sim60$ n mで融点が1500 ℃以上である金属酸化物粒子を $0.1\sim10$. 0重量部含有する

ことを特徴とする導電性組成物。

【請求項2】金属100重量部に対して、BET値が $20\sim200$ m 2/g もしくは平均粒径が $5\sim60$ n mで融点が1500 C以上である金属酸化物粒子を $0.1\sim10.0$ 重量部含有する導体を、セラミック基体の内部、外部のうちの少なくともいずれかに有する

ことを特徴とするセラミック電子部品。

【請求項3】請求項2に記載のセラミック電子部品において、

前記電子部品がコンデンサまたはコンデンサを含む電子部品であり、かつ前記 導体がコンデンサ電極であり、前記金属がNiからなり、前記金属酸化物がMg 、Al、Ti、Zrのうちのいずれか1種以上の酸化物からなる

ことを特徴とするセラミック電子部品。

【請求項4】請求項2に記載のセラミック電子部品において、

前記電子部品がインダクタまたはインダクタを含む電子部品であり、前記導体が巻線であって、前記金属がAgからなり、前記金属酸化物がMg、Al、Ti、Zrのうちのいずれか1種以上の酸化物からなる

ことを特徴とするセラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品の導体として用いる導電性組成物とセラミック電子部品に関する。

[0002]

【従来の技術】

コンデンサは小型化、大容量化が要求されており、誘電体層の薄層化とそれに伴う電極の薄層化も進められている。電極を薄層化するために、自らそれを形成する電極ペーストに用いられる金属粉も微細化する傾向にある。そのため、単位量当たりの金属粉の表面エネルギーが大きくなり、従来よりも電極の焼結開始温度が低くなる。そうすると、誘電体と電極の焼結開始温度の差が大きくなり、コンデンサにクラックやデラミネーションを生じ信頼性を低下させる原因となる。

[0003]

一般にこれを防ぐために従来から電極ペーストに添加している共材(誘電体組成と同じか誘電体の性状を悪化させないセラミックス等)を増量することが行われる(例えば特許文献 1 参照。)。この共材は電極に用いられる金属粉よりも焼結開始温度が高いので、電極に混合することにより、電極の焼結開始温度を誘電体に近づけることができる。このような焼結挙動を合わせるための粉末の添加により、焼結によるクラックやデラミネーションの発生を防止することが可能となる。

[0004]

しかし、その量を増やすことにより、電極単位体積当たりの金属成分が減少することにより、電極の導電物の連続性を阻害し、コンデンサ中での電極有効面積を小さくしてしまう。それは同設計のコンデンサでも静電容量が小さくなることを意味している。

[0005]

セラミック積層インダクタについても小型化、低損失化が要求されている。インダクタを小型化するためには、電極ライン幅を細くして、電極厚みを薄くする必要がある。しかしこのように構成すると、電極ラインの損失を大きくし、低損失に反してしまう。インダクタもまた、電極とセラミックスの焼結開始温度に大きな差があると、クラックやデラミネーションが発生して信頼性を低下させてしまう。

[0006]

このような問題点を解決するため、例えば特許文献2においては、ニッケル粉

末を金属粉とした導電ペーストに、マグネシウム、ジルコニウム、タンタルおよび希土類元素のうちから選ばれる少なくとも1種類の元素の酸化物を添加することにより、焼成工程におけるニッケル電極の膨張を抑制し、クラックの発生を防止できると報告されている。

[0007]

また、特許文献3においては、酸化マグネシウム層で被覆したニッケル粉末を 用いることにより、焼成開始温度を高めて、クラックやデラミネーションの発生 を抑えるのみならず、耐湿負荷特性を改善し、内部電極を薄層化することができ るとしている。

[0008]

【特許文献1】

特開平7-201223号公報(請求項2)

【特許文献2】

特開平6-290985号公報(段落0004)

【特許文献3】

特開2000-340450号公報(段落0010)

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

前記特許文献1に記載の導電性組成物においては、添加する酸化物の粒径について考慮されていない。仮に金属粉と同様以上の粒径の酸化物粉末を用いるとすれば十分な焼結抑制効果(焼成開始温度を高める効果)が得られず、クラックやデラミネーションが発生しやすくなる。また、焼成後の金属の連続性や表面の平滑性を損なうことになる。

[0010]

一方、特許文献2に記載のように、ニッケル粉末の表面をマグネシウム層により被覆するためには、特許文献2の段落0027に記載のように、蒸着や、マグネシウム化合物塗布およびその後の焼成が必要になり、製造工程が増加すると共に、材料製造費が高くなるという問題点がある。

 $[0\ 0\ 1\ 1]$

本発明は、上記問題点に鑑み、セラミック電子部品の小型化、薄型化のために 微細化した金属粉に対しても有効な焼結抑制効果を発揮し、焼成後の焼結金属の 連続性、表面平滑性が得られると共に、特殊な製造工程や設備を必要とせずに安 価に得られるセラミック電子部品用の導電性組成物とそれを用いたセラミック電 子部品を提供することを目的とする。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

【課題を解決するための手段】

(1)本発明による導電性組成物は、電子部品用導体として使用される導電性 組成物であって、

金属100重量部に対して、BET値が $20\sim200$ m 2 / gもしくは平均粒径が $5\sim60$ n mで融点が1500 ℃以上である金属酸化物粒子を $0.1\sim10$. 0 重量部含有することを特徴とする。

[0013]

(2) 本発明のセラミック電子部品は、金属100重量部に対して、BET値が $20\sim200$ m 2 / g もしくは平均粒径が $5\sim60$ n mで融点が1500 $\mathbb C$ 以上である金属酸化物粒子を $0.1\sim10.0$ 重量部含有する導体を、セラミック基体の内部、外部のうちの少なくともいずれかに有することを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

- (3) また、本発明の導電性組成物が用いられるセラミック電子部品は、前記電子部品がコンデンサまたはコンデンサを含む電子部品であり、かつ前記導体がコンデンサ電極であり、前記金属がNiからなり、前記金属酸化物がMg、Al、Ti、Zrのうちのいずれか1種以上の酸化物からなることを特徴とする
- (4) また、本発明の導電性組成物が用いられるセラミック電子部品は、前記電子部品がインダクタまたはインダクタを含む電子部品であり、前記導体が巻線であって、前記金属がAgからなり、前記金属酸化物がMg、Al、Ti、Zrのうちのいずれか1種以上の酸化物からなることを特徴とする。

[0015]

【発明の実施の形態】

図1は本発明の導電性組成物の概略構成を示す図、図2は従来例を対比して示

す図である。 1 は導体の主材料となる金属粉であり、 2 は添加する金属酸化物でなる添加物である。金属酸化物 2 は 1 5 0 0 \mathbb{C} 以上の融点を有するもので、一般的なセラミック電子部品の焼成温度である 9 0 0 \sim 1 3 5 0 \mathbb{C} では溶融せず、また、 N i や A g あるいはその合金等でなる金属粉 1 の焼結温度では溶融しないものである。

[0016]

図2に示すように、導体の主材である金属粉1に対して添加する金属酸化物2の平均粒径が同等あるいはそれ以上の場合には、点線3で囲んだ部分では金属粉1のみが存在し、クラックやデラミネーションを防止するための焼結抑制効果はない。一方、図1のように、金属酸化物2の平均粒径を金属粉1の平均粒径より小さくすれば、金属酸化物2の均一分散が可能となり、金属酸化物2を金属粉の粒子1の中に高分散させて存在させることができ、金属粉の粒子1どうしの接触を少なくして少量の添加で焼結を抑制することができる。

[0017]

本発明においては、金属酸化物 2 の平均粒径を $5 \sim 6$ 0 n m (比表面積として表現すると 2 $0 \sim 2$ 0 0 m 2 / g)となる微粒子を用いるものであり、この平均粒径は、金属粉の粒子 1 の平均粒径の 3 分の $1 \sim 8$ 0 分の 1 とすることが好ましい。 8 0 分の 1 未満であると焼結抑制効果が過大となり、また 3 分の 1 を超えると焼結抑制効果があまり期待できなくなるからである。

[0018]

本発明の導電性組成物は、導体ペーストとして実現されるもので、焼結によりコンデンサの電極として形成される場合には、コンデンサ電極としてはNi等が用いられ、この場合には金属酸化物として、Mg、Al、Ti、Zrの酸化物のうち1種以上のものが用いられる。前記インダクタの巻線にはAgやその合金が用いられ、この場合には金属酸化物として、Mg、Al、Zr、Tiの酸化物のうち1種以上のものが用いられる。また、本発明の導電性組成物は、コンデンサやインダクタあるいはこれらを他の素子と複合させた電子部品の外部電極としても用いることができる。

[0019]

なお添加する金属酸化物のうち、MgOの融点は2800 $\mathbb C$ 、Al $_2$ O $_3$ は20 $_5$ 0 $\mathbb C$ 、TiO $_2$ は1750 $\mathbb C$ 、ZrO $_2$ は2677 $\mathbb C$ である。

[0020]

【実施例】

(積層コンデンサ)

表1に示すように、金属粉に平均粒径 0.4μ mのNiを用い、金属酸化物としてAl2O3を用い、その平均粒径(比表面積)と添加量を種々に変えて導体ペーストを作製し、積層コンデンサを試作した。また、金属酸化物として平均粒径が13nmのMgOを用いた場合、および平均粒径が30nmのTiO2を用いた場合についても試作を行った。

[0021]

導体ペーストは、Ni 8100重量部に対してMgOの添加量を種々に変えて加え、これにエチルセルロース樹脂とターピオネールからなるビヒクルを70重量部添加し、混練してペースト化した。

[0022]

誘電体ペーストとしては $BaTiO_3$ 粉を誘電体として含むものを用い、印刷法により、前記導体ペーストの層数が4層となるように積層し、1260℃で2時間焼成することにより、誘電体層の厚みが $3\mu m$ 、電極の厚みが $1.2\mu m$ 、外形が $3.2mm \times 1.6mm \times 0.5mm$ のサイズの積層コンデンサを得た。

[0023]

(評価)

表2は各試作品について1 k H zにおける静電容量と、コンデンサ内部のクラック、デラミネーションの発生を内部解析により調べた結果を示す。表2において、合否判定の基準は、クラックやデラミネーションがないことと、現在製造しているコンデンサの静電容量(=25 n F)以上の値が得られる場合を合格、そうでない場合を不合格とした。

[0024]

【表1】

見を見 コイノイノログライイソフレ	`					
試料番号	金属粉	金属粉毒	金属酸化物	金属酸化物	金属酸化物	金属酸化物量
		(wt)		BET(m2/g)	平均粒径(nm)	(wt)
1(比較例)	Ni	100	A12O3	30	20	0.05
2(実施例)	1	1	→	1	→	0.1
3(実施例)	1		↑	↑	1	2.0
4(実施例)	1	•	↑	1	- →	5.0
5(実施例)	1	1	1	· •	1	7.5
6(実施例)	→	1	1	·	-	10.0
7(比較例)	1	•	↑	↑	↑	12.0
8(比較例)	· 1	1	1	26	100	5.0
9(実施例)	1	†	→	20	60	·
10(実施例)	1	1	↑	200	5	→
11(比較例)	→	1	↑	250	2	
12(実施例)	-	1	MgO	100	13	→
13(実施例)		1	Ti02	50	30	→

[0025]

【表2】

セラミック積層コンデンサ評価結果

試料番号	静電容量(nF)	コンデンサ内部のクラック、デラミネーション	合否判定
1(比較例)	25.5	あり	否
2(実施例)	26.3	なし	合
3(実施例)	26.0	なし	合
4(実施例)	27.5	なし	合
5(実施例)	26.0	なし	合
6(実施例)	25.4	なし	合
7(比較例)	23.8	なし	否
8(比較例)	24.1	あり	否
9(実施例)	25.5	なし	合
10(実施例)	25.9	なし	合
11(比較例)	24.4	なし	否
12(実施例)	27.3	なし、	合
13(実施例)	26.7	なし	合

[0026]

試料番号1のようにMgOの添加量が0.05重量部の場合、添加量が少なすぎるために焼結抑制効果が小さく、焼結時の素体と電極との収縮が合わず、素体にクラックやデラミネーションが生じ、電極と素体が接していない部分が生じる上、静電容量も低下傾向にあるため、本発明の範囲外となる。

[0027]

試料番号 $2\sim6$ 、9、10の場合は、Mg0の添加量が0. $1\sim1$ 0. 0重量部の範囲内にあり、また、Mg0の平均粒径は $5\sim6$ 0 nmの範囲内にあって、静電容量の値を所定値以上に確保でき、クラックやデラミネーションも発生していない。

[0028]

試料番号7の場合は、MgOの添加量が12.0重量部と多すぎるため、電極の焼結が進まず、静電容量が低下するため、本発明の範囲外である。

[0029]

試料番号8の場合、MgOの平均粒径が100nmと大きすぎ、焼結抑制効果が小さく、クラック、デラミネーションが発生する上、静電容量も低下するので、本発明の範囲外である。

[0030]

試料番号11の場合、MgOの平均粒径が2nmと小さすぎ、焼結抑制効果が 大きすぎるため、静電容量が低下するので、本発明の範囲外である。

[0031]

以上の結果から、金属酸化物の平均粒径は $5\sim60$ nm(比表面積はBET値で $20\sim200$ m $^2/g$)であることが好ましく、添加量は $0.1\sim10$ 重量部であることが好ましい。また、静電容量を安定的に確保する上で添加量を $2\sim7$ 重量部とすることがさらに好ましい。また、試料番号12、13から、この範囲内であれば、金属酸化物がA12O3やTiO2でも同様な効果を発揮することが判明した。また、金属酸化物がZrO2である場合にも同様の効果が得られた

[0032]

(積層インダクタ)

巻線導体の主材料となる金属粉として平均粒径 0.5μ mのAgを用い、金属酸化物として $A12O_3$ を用い、その平均粒径(比表面積)と添加量を表3に示すように種々に変えて導体ペーストを作製し、積層インダクタを試作した。また、金属酸化物がそれぞれMgO、 ZrO_2 および TiO_2 である場合についてもそれぞれ平均粒径が25nm、30nmのものについても試作を行った。

[0033]

導体ペーストは、Ag粉100重量部に対してA12O3の添加量を種々に変えて加え、これにエチルセルロース樹脂とブチルカルビノールからなるビヒクルを30重量部添加し、混練してペースト化した。

[0034]

絶縁体ペーストとしてはホウ珪酸ガラスとA1 $_2$ 0 $_3$ との混合粉を絶縁体として含むものを用い、印刷法により、ターン数が3となるように積層し、900 $^{\circ}$ で10分焼成することにより、内部導体の幅が100 $_{\mu}$ m、その厚みが15 $_{\mu}$ mで、外形が1.6 $_{mm}$ ×0.8 $_{mm}$ mm×0.4 $_{mm}$ mのサイズで内部にスパイラル形状の巻線を形成した積層インダクタを得た。

[0035]

(評価)

表4は、評価は500MHzにおけるQの測定結果と、インダクタ内部のクラック、デラミネーションの発生を内部解析により調べた結果を示す。表4において、合否判定の基準は、クラックやデラミネーションがないことと、現在製造しているインダクタのQ値(=27)以上の値が得られる場合を合格、そうでない場合を不合格とした。

[0036]

試料番号1のようにAl2O3の添加量が0.05重量部の場合、添加量が少ないため、焼結抑制効果が小さく、導体が高密度化し、Qは高くなるものの、焼結時の素体と電極との収縮が合わず、素体にクラックが生じる。さらに外部電極のメッキ時にメッキ液がクラックに浸入し、素体密度が低下し、工程上の不具合を生じるため、本発明の範囲外となる。

[0037]

試料番号 $2\sim6$ 、9、10 の場合は、 $A1_2O_3$ の添加量が $0.1\sim10.0$ 重量部の範囲内にあり、また、 $A1_2O_3$ の平均粒径は $5\sim60$ n m の範囲内にあって、Qの値を所定値以上に確保でき、クラックやデラミネーションも発生していない。

[0038]

試料番号7の場合は、A1203の添加量が12.0重量部と多すぎるため、 巻線となる導体の焼結が進まず、巻線の直流抵抗が増加し、Q値が低下するので、本発明の範囲外である。

[0039]

試料番号 8 の場合、A 1 2 O 3 の平均粒径が 1 0 0 n m e 大きすぎ、焼結抑制効果が小さく、クラック、デラミネーションが発生するので、本発明の範囲外である。

[0040]

【表3】

金属酸化物 (wt) 0.05 10.0 12.0 2.0 5.0 7.5 0.1 0 ່ວນ 金属酸化物 平均粒径(nm) 100 52 25 30 BET(m2/g) 金属酸化物 100 26 20 200 250 20 8 金属酸化物 A1203 **ZrO2** Ti02 金属粉量 (wt) セラミック積層インダクタ評価電極 100 金属紛 Ag 3(実施例) 4(実施例) 10(実施例) 11(比較例) 2(実施例) 13(実施例) 2(実施例) 5(実施例) 6(実施例) 7(比較例) 試料番号 1(比較例) 8(比較例) 9(実施例)

[0041]

【表4】 セラミック積層インダクタ評価結果

試料番号	Q .	インダクタ内部のクラック、デラミネーション	合否判定
1(比較例)	31.2	あり	否
2(実施例)	30.9	なし	合
3(実施例)	30.4	なし	合
4(実施例)	29.0	なし	合
5(実施例)	27.8	なし	合
6(実施例)	27.2	なし	合
7(比較例)	26.0	なし	否
8(比較例)	30.7	あり	否
9(実施例)	29.9	なし	合
10(実施例)	27.5	なし	合
11(比較例)	26.3	なし	否
12(実施例)	28.4	なし	合
13(実施例)	28.7	なし	合

[0042]

試料番号11の場合、 $A12O_3$ の平均粒径が2nmと小さすぎ、焼結抑制効果が大きすぎるため、Q値が低下するので、本発明の範囲外である。

[0 0 4 3]

以上の結果から、金属酸化物の平均粒径は $5\sim60$ nm(比表面積はBET値で $20\sim200$ m²/g)であることが好ましく、添加量は $0.1\sim10$ 重量部であることが好ましい。また、Q値をより高い値に安定的に確保する上で、添加量を $2\sim7.5$ 重量部とすることがさらに好ましい。また、試料番号12、13のデータから、この範囲内であれば、金属酸化物がMgO、 ZrO_2 または TiO_2 でも同様な効果を発揮することが判明した。

[0044]

本発明の導電性組成物は、コンデンサの内部電極や積層インダクタの巻線のみならず、コンデンサやインダクタあるいは他の電子部品の外部電極にも用いることができる。

[0045]

【発明の効果】

本発明によれば、セラミック電子部品の小型化、薄型化のために導体形成のために微細化した金属粉を用いた場合においても、平均粒径の小さな金属酸化物が金属粉に対して有効な焼結抑制効果を発揮し、クラックやデラミネーションを有

効に防止することができる。また、金属酸化物が細かいため、焼成後の焼結金属の連続性、表面平滑性が得られる。また、共材を減少させ、電子部品の特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明による導電性組成物の概略構成を示す図である。
- 【図2】本発明による導電性組成物の概略構成を示す図である。

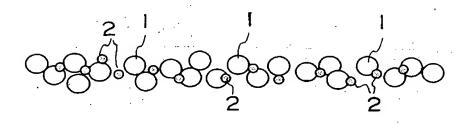
【符号の説明】

1:金属粉粒子、2:金属酸化物

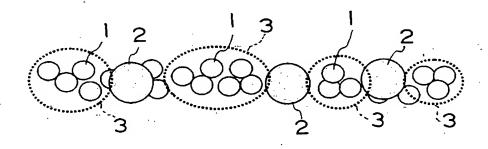
【書類名】

図面

[図1]



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】セラミック電子部品の小型化、薄型化のために微細化した金属粉に対しても有効な焼結抑制効果を発揮し、焼成後の焼結金属の連続性、表面平滑性が得られると共に、特殊な製造工程や設備を必要とせずに安価に得られるセラミック電子部品用の導電性組成物とそれを用いたセラミック電子部品を提供する。

【解決手段】電子部品用導体として使用される金属100重量部に対して、BET値が20~200m²/gもしくは平均粒径が5~60mmで融点が1500℃以上である金属酸化物粒子を0.1~10.0重量部含有する。金属としてはNi、Agやその合金が用いられ、金属酸化物としては、Mg、Al、Ti、Zrの酸化物が用いられる。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-341388

受付番号

5 0 2 0 1 7 7 8 6 3 3

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成14年11月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年11月25日

特願2002-341388

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月30日

住 所

新規登録

氏 名

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日

2003年 6月27日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名 TDK株式会社